

526,017
10/526017

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022621 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/28**, 18/32, 18/67, C09D 175/16, C08J 3/24
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009512
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. August 2003 (28.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 41 299.5 4. September 2002 (04.09.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **WAGNER, Eva** [DE/DE]; Webergasse 7, 67346 Speyer (DE). **KÖNIGER, Rainer** [DE/US]; 29 Spruce Street, Clifton Park, NY 12065 (US). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **RENZ, Hans** [DE/DE]; Gartenstr.45, 67149 Meckenheim (DE).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
— mit geänderten Ansprüchen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: RADIATION CURED POLYURETHANES WITH CAPPED AMINO GROUPS

(54) Bezeichnung: STRAHLUNGSHAERTBARE POLYURETHANE MIT VERKAPPTEN AMINOGRUPPEN

(57) Abstract: Polyurethanes containing at least one unsaturated radically or cationically polymerizable group and at least one amino group.

(57) Zusammenfassung: Polyurethane, enthaltend mindestens eine ungesättigte radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine verkappte Aminogruppe.

WO 2004/022621 A1

Strahlungshärtbare Polyurethane mit verkappten Aminogruppen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare Verbindungen mit verkappten Aminogruppen und gegebenenfalls Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen und deren Verwendung in Dual- und Multi-Cure Systemen.

10

Als Verkappungsmittel für NCO-Gruppen eignen sich z.B. Oxime, Phenole, Imidazole, Pyrazole, Pyrazolinone, Diketopiperazine, Caprolactam, Malonsäureester oder Verbindungen, wie sie genannt sind in den Veröffentlichungen von Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3

15 (1975) 73 - 99 und Prog. Org. Coat 9 (1981), 3 - 28 sowie in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, 61 ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Dual Cure Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie durch zwei
20 unabhängige Härtungsmechanismen aushärtbar sind, z.B. durch Strahlungs-, Feuchtigkeits-, oxidative oder thermische Härtung. Besonders gewünscht werden solche Systeme, die sich nach dem Auftrag des Beschichtungsmittels durch möglichst kurze Bestrahlung zu einem staubtrockenen, flexiblen Film vorhärten lassen. Dieser
25 Film soll dann entweder thermisch nachhärtbar sein oder im Verlauf einiger Tage durch einfache Lagerung an der Luft weiter aushärten, bis ein harter Film entstanden ist, der die endgültigen gewünschten Gebrauchseigenschaften aufweist. Diese Art der zweistufigen Härtung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil
30 es den Verarbeitern der Beschichtungsmittelsysteme die Möglichkeit gibt, in einem ersten Arbeitsschritt einen Gegenstand mit einem Film zu beschichten und diesen Film in einem weiteren Arbeitsschritt weiterzuverarbeiten, insbesondere dem bereits beschichteten Gegenstand nach der Bestrahlung unter Anwendung von
35 Druck ein bestimmtes Profil zu verleihen. Die Filme müssen also bei ihrer Verformung im zweiten Arbeitsschritt bereits vorgehärtet sein, so daß sie bei der Verformung nicht an den Werkzeugen kleben bleiben, andererseits dürfen sie jedoch noch nicht so hart sein, daß sie bei der Dehnung und Verformung reißen.

40

Mit dem Begriff "Dual Cure" beziehungsweise "Multi Cure" ist erfindungsgemäß ein Härtungsprozeß bezeichnet, der über zwei beziehungsweise mehr als zwei Mechanismen erfolgt, und zwar strahlungs-, feuchtigkeits-, chemisch, oxidativ oder thermisch här-
45 tend.

WO 00/39183 beschreibt Urethan- und Allophanatgruppen enthaltende, radikalisch polymerisierbare, aktivierte C=C-Doppelbindungen enthaltende Verbindungen.

5 Derlei Verbindungen verfügen lediglich über einen Härungsmechanismus per Strahlung.

DE-A1 196 09 617 und WO 97/23536 beschreiben Verbindungen mit Isocyanatgruppen und verkappten, gegenüber Isocyanat reaktiven

10 Gruppen, wie beispielsweise Oxazolidinen, für Einkomponenten- und Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen.

Derlei Verbindungen sind lediglich feuchtigkeitshärtbar, was lange Härungszeiten erfordert und zu weichen Filmen führt.

15

WO 01/83579 beschreibt mehrkomponentige Beschichtungssysteme, die ein Addukt aus einem beispielsweise oxazolidinhaltigen Diisocyanat und einem hydroxygruppenhaltigen (Meth)acrylatcopolymerisat enthält.

20

Die beschriebenen Addukte sind jedoch wegen Abwesenheit von Doppelbindungen im auspolymerisierten (Meth)acrylatcopolymerisat nicht strahlungshärtbar und erfordern somit Härungszeiten von im allgemeinen mindestens 30 min. Eine Strahlungshärtung ist lediglich dann möglich, wenn strahlungshärtbare Komponenten unabhängig vom Addukt beigemischt sind.

25

DE-A1 100 47 989 beschreibt Dual Cure Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, die ein Addukt aus einem beispielsweise isocyanatgruppenhaltigen Urethan aus Hexamethyldiisocyanat und einem Oxazolidin und einem hydroxygruppenhaltigen und strahlungshärtbaren (Meth)acrylatcopolymerisat enthält. Das eingesetzte Copolymerisat weist vorteilhafterweise Molekulargewichte M_n von 1.000 bis 20.000 und M_w von 2.000 bis 100.000 Dalton auf.

35

Nachteilig an diesen Systemen ist, daß durch die hohen Molekulargewichte des eingesetzten Copolymerisats die entstehenden Addukte ebenfalls hohe Molekulargewichte und somit hohe Viskositäten aufweisen.

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlungshärtbare Dual- oder Multi Cure Systeme zur Verfügung zu stellen, die eine niedrige Viskosität aufweisen und gute Oberflächeneigenschaften zeigen.

45

Die Aufgabe wurde gelöst durch Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten

- 5 a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber
 Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radika-
10 lisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder
 einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber
 Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkapp-
15 ten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/
 mol,
- d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens
 einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens
20 einer dispergieraktiven Gruppe
- e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens
 zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen
25 mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven
 Gruppe.

- Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n dieser Verbindungen (A),
bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran
30 als Elutionsmittel und Polystyrol als Standard, kann beispiels-
weise zwischen 200 und 50000, bevorzugt zwischen 250 und 30000,
besonders bevorzugt zwischen 350 und 10000 und insbesondere zwi-
schen 350 und 5000 betragen.
- 35 Der Gehalt an ungesättigten radikalisch oder kationisch polymeri-
sierbaren Gruppen kann beispielsweise mindestens 0,01 mol/100 g
Verbindung, bevorzugt mindestens 0,05, besonders bevorzugt minde-
stens 0,1 und insbesondere mindestens 0,2 mol/100 g betragen.
- 40 Der Gehalt an verkappten Aminogruppen kann beispielsweise minde-
stens 0,01 mol/100 g Verbindung, bevorzugt mindestens 0,05, be-
sonders bevorzugt mindestens 0,1 und insbesondere mindestens
0,2 mol/100 g betragen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane (A) enthalten als Aufbau-
komponenten im wesentlichen die oben angeführten Komponenten a),
b) und c) sowie gegebenenfalls die Komponenten d), e) und/oder
f).

5

Weiterhin wurden wäßrig verarbeitbare Polyurethandispersionen ge-
funden, die die Aufgabe ebenfalls lösen und im wesentlichen ent-
halten

10 (A) ein Polyurethan, in dem d) als Aufbaukomponente vorhanden
ist,

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder
thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

15

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

Die Verbindungen (C) und (D) können auch den Polyurethanen zuge-
setzt werden, wenn man Lackformulierungen zur Herstellung von

20 Dual Cure Lacken bereiten will.

Als Komponente a) kommen beispielsweise aliphatische, aromatische
und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate mit einer NCO
Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und be-
25 sonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate,
Biurete, Urethane, Allophanate und Uretidione.

Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit
4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind
30 aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexa-
methylen-diisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylen-diiso-
cyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat,
Tetradecamethylen-diisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates,
Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat,
35 cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diiso-
cyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclo-
hexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanato-
methyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(iso-
cyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diiso-
40 cyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie
2,4- oder 2,6-Toluylen-diisocyanat und deren Isomerengemische, m-
oder p-Xylylen-diisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-
methan und deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiiso-
cyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiiso-
45 cyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diiso-
cyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diiso-

cyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

5

Als übliche Isocyanate mit im Mittel wenigstens 2 Isocyanatgruppen eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol, Triphenylmethantriisocyanat oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren

- 10 Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

- Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urettdiondiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazintriongruppen oder Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C₄-C₂₀-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

- Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 10 bis 60 Gew% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew%.
- 30 Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

- Besonders bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan, ganz besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, insbesondere bevorzugt ist Hexamethylendiisocyanat.

- 40 Weiterhin bevorzugt sind

- 1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylen- diisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorlie-
- 45

- genden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurating aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.
- 5
- 10 2) Uretdiondiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es
- 15 sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Uretdiondiisocyanate können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.
- 20
- 3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 4,5 auf.
- 25
- 30 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen Alko-
- 35 hohlen wie z.B. Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol,
- 40 2-Methyl-1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol,
- 45

- 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 4,5.
- 5) Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazinriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.
- 6) Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanaten mittels spezieller Katalysatoren herstellbar.
- 7) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.
- Die Polyisocyanate 1) bis 7) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.
- Als Komponente b) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppe tragen.
- Gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen können z.B. sein -OH, -SH, -NH₂ und -NHR⁴, wobei R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten kann.
- C₁-C₄-Alkyl bedeutet im Rahmen dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl.
- Polymerisierbare Gruppen können solche sein, die ungesättigte Bindungen aufweisen, bevorzugt Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.
- Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise isolierte ethylenisch ungesättigte Gruppen, konjugierte ungesättigte Gruppen, vinylaromatische Gruppen, vinyl- und vinylidenchlori-

dische Gruppen, N-Vinylamide, Vinylpyrrolidone, Vinyl lactame, Vinylester, (Meth)acrylester oder Acrylnitrile.

Kationisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Isobuty-
5 leneinheiten oder Vinylether.

- Komponenten b) sind beispielsweise Monoester von α, β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (in dieser Schrift kurz als "(Meth)acrylsäure" bezeichnet),
- 10 Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinylether mit Di- oder Polyolen, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol,
- 15 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol,
- 20 2-Ethyl-1,4-butandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-oktan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrime-
thylolpropan,
- 25 Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, Poly-THF mit einem Molgewicht zwischen 162 und 378, Poly-1,3-propandiol oder Polypropylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 134 und 400 oder Polyethylenglykol mit einem Molgewicht
- 30 zwischen 238 und 458. Weiterhin können auch Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Mercaptoethanol oder Polyaminoalkane, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin, oder Vinyllessig-
- 35 säure verwendet werden.

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet.

40

- Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, 5-Hydroxy-3-oxa-
- 45 pentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxy-

methylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

- Bevorzugt verwendet werden 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder
- 5 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat sowie 4-Hydroxybutylvinylether, 2-Aminoethyl(meth)acrylat, 2-Amino-
- 10 propyl(meth)acrylat, 3-Aminopropyl(meth)acrylat, 4-Aminobutyl(meth)acrylat, 6-Aminoethyl(meth)acrylat, 2-Thioethyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylamid, 2-Aminopropyl(meth)acrylamid, 3-Aminopropyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylamid oder
- 15 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid. Besonders bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat und 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat.
- 20 Als Komponente c) kommen Verbindungen in Frage, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine verkappte Aminogruppe aufweisen, die ein Molekulargewicht unter 1000 g/mol, bevorzugt unter 750 g/mol, besonders bevorzugt unter 500 g/mol und insbesondere unter 250 g/mol aufweisen.
- 25 Verkappte Aminogruppen sind solche, aus denen un- oder monosubstituierte Aminogruppen freigesetzt werden können und umfassen beispielsweise offenkettige oder cyclische Aminale, N,O-Acetale, N,O-Ketale, Ketimine, Aldimine, Carbonsäureamide, Sulfonsäure-
- 30 amide oder Amidine, bevorzugt Ketimine, Aldimine, Aminale, N,O-Acetale, N,O-Ketale oder Amidine, besonders bevorzugt Aminale, Ketimine, Aldimine, N,O-Acetale oder N,O-Ketale, und ganz besonders bevorzugt N,O-Acetale.
- 35 Der Begriff "verkappt" bedeutet in dieser Schrift, daß die betreffende Struktur, beispielsweise eine Aminogruppe, unter den Reaktionsbedingungen der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane und der strahlungshärtbaren Masse im wesentlichen stabil ist und erst unter den Bedingungen der Härtung zersetzt und somit
- 40 die betreffende Struktur signifikant freigesetzt wird. "Im wesentlichen stabil" bedeutet dabei, daß unter den Reaktionsbedingungen weniger als 10 Mol% pro Stunde, bevorzugt weniger als 5 Mol %/h, besonders bevorzugt weniger als 2 Mol %/h und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Mol %/h zersetzt werden.
- 45

Bevorzugte verkappte Aminogruppen aufweisende Verbindungen sind Oxazolidine, Aldimine und Ketimine, wie sie beispielsweise aus EP-A1 659 791, S. 6, Z. 26 bis S. 7, Z. 13 und den Beispielen sowie aus US 5,922,804, Sp. 1, Z. 42 bis Sp. 3, Z. 45 bekannt sind, 5 besonders bevorzugt Oxazolidine.

Die Verbindungen c) können eine oder mehrere verkappte Aminogruppe enthalten, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt 1.

10

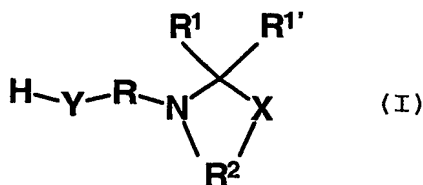
Die Verbindungen c) können eine oder mehrere gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt 1.

15 Verbindungen c) können beispielsweise solche mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthaltenden Verbindungen sein, die in der DE-A1 196 09 617 auf S. 2, Z. 31 - 59 und besonders auf S. 3, Z. 33 - 55 aufgeführt sind, oder Oxazolidine, wie sie in DE-OS 22 45 636 auf S. 2, Z. 5 bis S. 3, 3. Absatz und in den Beispielen 1, 20 2, 5, 6 und 9 beschrieben sind. Auf beide Schriften wird im Rahmen der vorliegenden Offenbarung hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Die Herstellung von β -Hydroxyalkyl-Oxazolidinen ist in DE-OS 22 45 636 auf S. 3, 3. Absatz bis S. 4, 1. Absatz beschrieben. 25

Bevorzugte Komponenten c) sind Verbindungen der Formel (I),

30



35 worin

R, R² unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls 40 durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyl-oxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,

R¹, R^{1'} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ - C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ - 45

11

5 C₁₈-Alkyl, C₆ - C₁₂-Aryl, C₅ - C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,

X Sauerstoff (-O-), un- oder monosubstituierter Stickstoff (>NR⁴) oder >N-NR⁴R⁵,

10

Y Sauerstoff (-O-), unsubstituierter Stickstoff (>NH) oder Schwefel (-S-) und

R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

15

bedeuten.

Beispiele für R und R² sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1-Phenyl-1,2-Ethylen, 2'-Amino-ethyl-1,2-Ethylen, 1-iso-Propyl-1,2-Ethylen, 1-tert-Butyl-1,2-Ethylen, 1-Benzyl-1,2-Ethylen, 1-Phenyl-2-methyl-1,2-Ethylen, 1-Phenyl-2-methoxymethyl-1,2-Ethylen, But-1-en-3,4-ylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 2-Ethyl-1,3-propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen, 2,2-Dimethyl-1,3-Propylen, 2,2-Dimethyl-1,4-butylen, 1,1-, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen, 1,2- oder 1,3-Cyclopentylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylene, 4,4'-Biphenylene oder 3-Oxa-1,5-Pentylen.

30 Bevorzugt sind R und R² unabhängig voneinander 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 2-Methyl-1,2-propylen oder 1,3-Propylen, besonders bevorzugt 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

35 R¹ und R^{1'} können unabhängig voneinander beispielsweise sein Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Vinyl, 1-Propenyl, Benzyl, Phenyl, Toly, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Furyl.

Bevorzugt sind R¹ und R^{1'} unabhängig voneinander Wasserstoff, 45 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Furyl, besonders bevorzugt sind R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl,

und R^{1'} Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, ganz besonders bevorzugt sind R¹ Wasserstoff, Methyl und *iso*-Propyl und insbesondere *iso*-Propyl und R^{1'} Wasserstoff oder R¹ und R^{1'} beide Methyl.

5 X ist bevorzugt Sauerstoff (-O-) oder un- oder monosubstituierter Stickstoff (>NR⁴) und besonders bevorzugt Sauerstoff.

Y ist bevorzugt Sauerstoff (-O-) oder unsubstituierter Stickstoff (>NH) und besonders bevorzugt Sauerstoff.

10

Besonders bevorzugte Komponenten c) sind N-(2'-Hydroxyethyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-diethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2,5-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-4,4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,4,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2,4,4-tetramethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-*iso*-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-phenyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-*iso*-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,5-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-

35

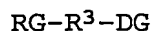
40

45

- propyl)-2-iso-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-propyl)-2-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-propyl)-2-phenyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-propyl)-2,2,5-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-4,4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,4,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-iso-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-4,4-dimethyloxazolidin,
- 10 N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2,4,4-tetramethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-oxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2-iso-Propyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-propyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-phenyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,4-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2-iso-propyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2-propyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2-phenyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2,2,4-trimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,5-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2-iso-propyl-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2-propyl-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2-phenyl-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxy-propyl)-2,2,5-trimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-4,4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,4,4-trimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4,4-dimethyloxazolidin,
- 20 N-(3'-Hydroxypropyl)-2-iso-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-4,4-dimethyloxazolidin oder N-(3'-Hydroxypropyl)-2,2,4,4-tetramethyloxazolidin.
- 25 Ganz besonders bevorzugt sind N-(2'-Hydroxyethyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-iso-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-methyloxazolidin,
- 30 N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-iso-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2-dimethyloxazolidin, insbesondere bevorzugt sind N-(2'-Hydroxyethyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-iso-Propyloxazolidin und N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-dimethyloxazolidin.

Als Komponente d) kommen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe in Betracht.

- 5 Solche Verbindungen werden beispielsweise durch die allgemeine Formel



- 10 dargestellt, worin

RG mindestens eine gegen Isocyanat reaktive Gruppe bedeutet,

DG mindestens eine dispergieraktive Gruppe und

15

R³ einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest.

- Beispiele für gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen RG sind -OH, 20 -SH, -NH₂ oder -NHR⁴, worin R⁴ die oben angeführte Bedeutung hat, jedoch von dem dort verwendeten Rest verschieden sein kann.

- Beispiele für DG sind -COOH, -SO₃H oder -PO₃H sowie deren anionischen Formen, denen ein beliebiges Gegenion assoziiert sein kann, 25 z.B. Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Ammonium, Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Tributylammonium, Di-*iso*-Propyl-ethyl-ammonium, Benzyltrimethylammonium, Monoethanolammonium, Diethanolammonium, Triethanolammonium, Hydroxyethyl-Dimethylammonium, 30 Hydroxyethyl-Diethylammonium, Monopropanolammonium, Dipropanolammonium, Tripropanolammonium, Piperidinium, Piperazinium, N,N'-Dimethylpiperazinium, Morpholinium oder Pyridinium.

- R³ kann z.B. Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 35 1,2-Butylen, 1,4-Butylen, 1,3-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,12-Dodecylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 1,3-Naphthylen, 1,4-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,2-Cyclopentylen, 1,3-Cyclopentylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,3-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen sein.

40

- Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente d) z.B. um Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Thiomilchsäure, Mercaptobernsteinsäure, Glycin, Iminodiessigsäure, Sarkosin, Alanin, β-Alanin, Leucin, Isoleucin, Aminobuttersäure, Hydroxyessigsäure, 45 Hydroxypivalinsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Hydroxydecansäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxydodecansäure, Hydroxyhexadecan-

säure, 12-Hydroxystearinsäure, Aminonaphthalincarbonsäure, Hydroxethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Taurin, Aminopropansulfonsäure sowie deren Alkali- Erdalkali- oder

5 Ammoniumsalze und besonders bevorzugt um die genannten Monohydroxycarbon- und -sulfonsäuren sowie Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren.

Zur Herstellung der Dispersion werden die vorgenannten Säuren,

10 falls es sich nicht schon um Salze handelt, teilweise oder vollständig neutralisiert, bevorzugt mit Alkalisalzen oder Aminen, bevorzugt tertiären Aminen.

Als Komponente e) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens

15 zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, beispielsweise -OH, -SH, -NH₂ oder -NHR⁵, worin R⁵ die gleiche Bedeutung aufweist, wie oben angeführt, aufweisen.

Bevorzugte als Komponenten e) verwendbare Verbindungen weisen 2 -

20 10 gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen auf, besonders bevorzugt 2 - 6, ganz besonders bevorzugt 2 - 4 und insbesondere 2 - 3 gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, bevorzugt -OH oder -NH₂ und besonders bevorzugt -OH-Gruppen.

25 Dabei handelt es sich z.B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxygruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche,

30 welche zu mehr als 50 Gew.-% aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen beste-

35 hen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber können die Polymeren hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxygruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere enthalten, z.B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

40

Weitere Polymere sind z.B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

45

Weiterhin sind als Polymere auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

5

Bei den Polymeren kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

- Besonders bevorzugt sind als Komponenten e) Diole oder Polyole, wie 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Kohlenwasserstoffdiole, z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinandiol, Decalindiol, etc. deren Ester mit kurzkettigen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, deren Carbonate, hergestellt durch Reaktion der Diole mit Phosgen oder durch Umesterung mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, oder aliphatische Diamine, wie Methylen-, und Isopropyliden-bis-(cyclohexylamin), Piperazin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexan-bis-(methyamin), etc., Dithiole oder mehrfunktionelle Alkohole, sekundäre oder primäre Aminoalkohole, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin etc. oder Thioalkohole, wie Thioethylenglykol.

- Weiterhin sind denkbar Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Dipentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Erythrit und Sorbit, 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, Bisphenol A, oder Butantriol.

- Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet, sowie Polyamine, wie z.B. Polyethylenimin oder freie Aminogruppen enthaltende Polymere von z.B. Poly-N-vinylformamid.

- Besonders geeignet sind hier die cycloaliphatischen Diole, wie z.B. Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol oder Norbornandiol.

- Als Komponente f) kommen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe in Betracht. Dies können beispielsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Monoalkohole, Mercaptane oder Monoamine sein, z.B. Methanol, Ethanol, 5 *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, 1,2-Propandiolmonoethylether, 1,2-Propandiolmonomethylether, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, 10 *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol, 2-Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonoethylether, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Cyclopent-2-en-1-ol, Cyclopent-3-en-1-ol, Cyclohex-2-en-1-ol, Allylalkohol, Methylamin, 15 Ethylamin, *iso*-Propylamin, *n*-Propylamin, *n*-Butylamin, *iso*-Butylamin, *sek*-Butylamin, *tert*-Butylamin, *n*-Pentylamin, *n*-Hexylamin, *n*-Heptylamin, *n*-Octylamin, *n*-Decylamin, *n*-Dodecylamin, 2-Ethylhexylamin, Stearylamin, Cetylamin, Laurylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-*n*-Propylamin, Di-*iso*-Propylamin, Di-*n*-Butylamin, 20 Dihexylamin, Dioctylamin, Ethylmethylamin, *Iso*-Propyl-Methylamin, *n*-Butylmethylamin, *tert*-Butylmethylamin, *Iso*-Propyl-Ethylamin, *n*-Butylethylamin, *tert*-Butylethylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, Cyclododecylamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, *N*-Methylpiperazin, Monoethanolamin, 25 Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin, Methanthiol, Ethanthiol, *iso*-Propanthiol, *n*-Propanthiol, *n*-Butanthiol, *iso*-Butanthiol, *sek*-Butanthiol oder *tert*-Butanthiol.

- Als Photoinitiatoren (C) können dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. solche in "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA 35 Technology Ltd, London, genannten.

- In Betracht kommen beispielsweise Phosphinoxide, Benzophenone, α -Hydroxy-alkyl-aryl-ketone, Thioxanthone, Anthrachinone, Acetophenone, Benzoin und Benzoinether, Ketale, Imidazole oder Phenylglyoxylsäuren und Gemische davon. 40

- Phosphinoxide sind beispielsweise Mono- oder Bisacylphosphinoxide, wie z.B. Irgacure® 819 (Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 45 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

(Lucirin® TPO), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat oder Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid,

Benzophenone sind beispielsweise Benzophenon, 4-Aminobenzophenon,
5 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, o-Methoxybenzophenon, 2,4,6-Trime-
thylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4-Dimethylbenzophenon,
4-Isopropylbenzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 2,2'-Dichlorbenzo-
phenon, 4-Methoxybenzophenon, 4-Propoxybenzophenon oder 4-Butoxy-
10 benzophenon,

α -Hydroxy-alkyl-aryl-ketone sind beispielsweise 1-Benzoylcyclohe-
xan-1-ol (1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon), 2-Hydroxy-2,2-dime-
thylacetophenon (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on),
15 1-Hydroxyacetophenon, 1-[4-(2-Hydroxy-
ethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on oder Polymeres,
das 2-Hydroxy-2-methyl-1-(4-isopropen-2-yl-phenyl)-propan-1-on
einpolymerisiert enthält (Esacure® KIP 150)

20 Xanthone und Thioxanthone sind beispielsweise 10-Thioxanthenon,
Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Die-
thylthioxanthon, 2,4-Di-iso-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthio-
xanthon oder Chloroxanthenon,

25 Anthrachinone sind beispielsweise β -Methylanthrachinon, *tert*-Buty-
lanthrachinon, Anthrachinoncarbonylsäureester, Benz[de]anthra-
cen-7-on, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2-Methylanthrachinon,
2-Ethylanthrachinon, 2-*tert*-Butylanthrachinon, 1-Chloranthra-
chinon oder 2-Amylanthrachinon,

30 Acetophenone sind beispielsweise Acetophenon, Acetonaphthochinon,
Valerophenon, Hexanophenon, α -Phenylbutyrophenon, p-Morpholino-
propiofenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, p-Diace-
tylbenzol, 4'-Methoxyacetophenon, α -Tetralon, 9-Acetylphenant-
35 hren, 2-Acetylphenanthren, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetyllindol,
9-Fluorenol, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, 1-Acetonaphthon,
2-Acetonaphthon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon,
2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon,
1-Hydroxyacetophenon, 2,2-Diethoxyacetophenon,
40 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on,
2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-2-on oder 2-Benzyl-2-dimethyl-
amino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on,

Benzoine und Benzoinether sind beispielsweise 4-Morpholinodeoxybenzoin, Benzoin, Benzoin-iso-butylether, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-iso-propylether oder 7-H-Benzoin-methylether oder

5

Ketale sind beispielsweise Acetophenondimethylketal, 2,2-Diethoxyacetophenon, oder Benzilketale, wie Benzildimethylketal.

Phenylglyoxylsäuren sind beispielsweise in DE-A 198 26 712, DE-A
10 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

Weiterhin verwendbare Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzaldehyd, Methylethylketon, 1-Naphthaldehyd, Triphenylphosphin, Tri-o-Tolylphosphin oder 2,3-Butandion.

15

Typische Gemische umfassen beispielsweise
2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-propan-2-on und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, Benzo-
20 phenon und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und
2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon oder 2,4,6-Trimethylbenzophenon und
25 4-Methylbenzophenon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.

Als weitere lacktypische Additive (D) können beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren, Aktivatoren (Beschleuniger), Füllmittel,
30 Pigmente, Farbstoffe, antistatische Agentien, Flammenschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Plastifizierer oder Chelatbildner verwendet werden.

35 Als Beschleuniger für die thermische Nachhärtung kann z.B. Zinn-octoat, Zinkoctoat, Dibutylzinnlaurat oder Diaza[2.2.2]bicyclooctan verwendet werden.

Weiterhin können ein oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare Initiatoren zugesetzt werden, z.B. Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Azobis-iso-butyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-iso-propylpercarbonat, tert-Butylperoktoat oder Benzpinakol, sowie beispielsweise solche thermisch aktivierbare Initia-
45 toren, die eine Halbwertszeit bei 80°C von mehr als 100 Stunden aufweisen, wie Di-t-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylperbenzoat, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem

Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppen-haltige Amin-N-Oxide, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl etc.

5

Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind in "Polymer Handbook", 2. Aufl., Wiley & Sons, New York beschrieben.

Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten

10 (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit in Betracht.

Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie β -Diketone verwendet werden.

15

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

20

Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern,

25 beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

30

Die erfindungsgemäßen Polyurethane (A) werden durch Reaktion der Komponenten a), b) und c) miteinander erhalten.

35 Dabei ist die molare Zusammensetzung a):b):c) pro 3 mol reaktive Isocyanatgruppen in a) in der Regel wie folgt:

b) 0,1 - 2,9, bevorzugt 0,5 - 2,8, besonders bevorzugt 1,0 - 2,5 und insbesondere 1,5 - 2,5 mol gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen sowie

40

c) 2,9 - 0,1, bevorzugt 0,2 - 2,5, besonders bevorzugt 0,5 - 2,0 und insbesondere 0,5 - 1,5 mol gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen.

45

Das Polyurethan (A) kann nach Umsetzung der Komponenten a), b) und c) noch freie oder gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen enthalten, bevorzugt sind jedoch mehr als 30 % der vor der Umsetzung in a) vorhandenen Isocyanatgruppen abreagiert, besonders
5 bevorzugt mehr als 50 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 60 % und insbesondere mehr als 65%.

Bei Verwendung der Polyurethane in wäßrigen Systemen sind bevorzugt im wesentlichen alle vorhandenen Isocyanatgruppen ab-
10 reagiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform, besonders wenn die erfindungsgemäßen Polyurethane in wäßrigen Dispersionen eingesetzt werden, können erfindungsgemäßen Polyurethane als weitere
15 Aufbaukomponenten d), e) und/oder f) in folgenden Mengen enthalten (pro mol reaktive Isocyanatgruppe im Polyurethan (A))

d) 1 - 30 mol%, bevorzugt 2 - 20 mol%, besonders bevorzugt
3 - 15 % und insbesondere 5 - 10 mol% an gegenüber Isocyanat
20 reaktiven Gruppen,

e) 0 - 50 mol%, bevorzugt 5 - 40 mol%, besonders bevorzugt
10 - 30 mol% und insbesondere 15 - 25 mol% an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen und/oder
25

f) 0 - 50 mol%, bevorzugt 5 - 40 mol%, besonders bevorzugt
10 - 30 mol% und insbesondere 15 - 25 mol% an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

30 Die Bildung des Addukts aus isocyanatgruppenhaltiger Verbindung und der Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält erfolgt in der Regel durch Mischen der Komponenten in beliebiger Reihenfolge, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur.

35 Bevorzugt wird dabei die Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, zu der isocyanatgruppenhaltigen Verbindung zugegeben, bevorzugt in mehreren Schritten.

Besonders bevorzugt wird die isocyanatgruppenhaltige Verbindung
40 vorgelegt und die Verbindungen, die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, zugegeben. Insbesondere wird zunächst die isocyanatgruppenhaltige Verbindung a) vorgelegt, daraufhin b) und anschließend c) zugegeben oder zunächst die isocyanatgruppenhaltige Verbindung a) vorgelegt, daraufhin c) und anschließend b)
45 zugegeben. Nachfolgend können gegebenenfalls gewünschte weitere Komponenten zugegeben werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist es möglich Addukte (A1) aus a) und b), sowie gegebenenfalls d), e) und/oder f) und Addukte (A2) aus a) und c), sowie gegebenenfalls d), e) und/oder f) getrennt voneinander herzustellen und die so erhältlichen Komponenten (A1) und (A2) später, beispielsweise zur Herstellung einer Lackformulierung oder Dispersion, miteinander unter Bildung von Addukten (A) zur Reaktion zu bringen.

In der Regel wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 0 und 150 °C, bevorzugt zwischen 20 bis 130 °C und besonders bevorzugt zwischen 25 und 120°C und insbesondere zwischen 40 und 100 °C durchgeführt.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in Substanz, Lösung oder Dispersion bevorzugt bei Normaldruck vorgenommen.

Bevorzugt wird dabei unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet.

Wasserfrei bedeutet dabei, daß der Wassergehalt im Reaktionssystem nicht mehr als 5 Gew% beträgt, bevorzugt nicht mehr als 3 Gew% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew%.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart mindestens eines geeigneten Inertgases durchgeführt, z.B. Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenstoffdioxid oder dergleichen.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines inerten Solvens durchgeführt werden, z.B. Aceton, Iso-butyl-methylketon, Ethylmethylketon, Toluol, Xylol, Butylacetat oder Ethoxyethylacetat. Bevorzugt wird die Reaktion jedoch in Abwesenheit eines Solvens durchgeführt.

Die Umsetzung wird üblicherweise beendet, wenn die mit NCO-Gruppen reaktiven Gruppen in der Reaktionsmischung praktisch quantitativ abreagiert sind. Überschüssiges monomeres Isocyanat wird anschließend im Vakuum destillativ entfernt, vorzugsweise bis zu einem Gehalt unter 1 Gew%.

Vorzugsweise beträgt der NCO-Gehalt gemäß DIN 53185 der monomeren freien erfindungsgemäßen Polyurethane (A) von 25 bis 0 Gew%.

Sonstige Reaktionsparameter sind dem Fachmann allgemein bekannt und können beispielsweise so gewählt werden, wie sie in der EP-A-585835, EP-A 496208, EP-A 69866, in den US-Patenten 5 124 427, 5 258 482, 5 290 902 sowie DE-A-4015155 für die Her-

stellung anderer Biurete, Allophanate und Isocyanurate beschrieben sind.

Üblicherweise wird die Umsetzung der Monomere in Gegenwart eines
 5 Katalysators, bevorzugt in Mengen von 10 bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf die Menge der eingesetzten Isocyanate, durchgeführt.

Als Katalysatoren kommen die für die Adduktbildung von Isocyanatgruppen allgemein bekannte Katalysatoren in Betracht, also
 10 beispielsweise die in der EP-A-649 866 beschriebenen quarternären Ammoniumhydroxide, z.B. N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammoniumhydroxid, oder die aus der EP-A-182 203 bekannten quarternären Ammoniumcarboxylate, z.B. N,N,N-Trime-
 15 phanatbildungskatalysatoren bekannte Zink-organische Verbindungen, z.B. Zink-Acetylacetonat oder Zink-2-Ethylcaproat.

Alternativ werden auch andere metallorganische Verbindungen, d.h. solche mit mindestens einer kovalenten Metall-Kohlenstoff-Bin-
 20 dung, als Katalysatoren eingesetzt, beispielsweise Zirkon- Wis-
 mutorganyle.

Die Polyaddition der oben genannten Monomere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitung kann besonders bevorzugt
 25 in Anwesenheit von Cäsiumsalzen erfolgen, wie in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10161156.0 vom 12.12.2001 beschrieben. Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei Verbindungen, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- ,
 30 CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind ins-
 40 besondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

Die Cäsiumsalze werden in Mengen von 0,01 bis 10 mmol Cäsiumsalz pro kg lösungsmittelfreier Ansatz eingesetzt. Bevorzugt werden
 45 sie in Mengen von 0,05 bis 2 mmol Cäsiumsalz pro kg lösungsmittelfreier Ansatz verwendet.

Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, bevorzugt jedoch in gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemittel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz
 5 besonders geeignet sind Polyole, wie sie auch sonst als Bausteine für Polyurethane verwendet werden, wie z.B. Ethan-, Propan- und Butandiole. Die Verwendung der Cäsiumsalze erlaubt es, die Polyaddition unter den üblichen Bedingungen zu führen.

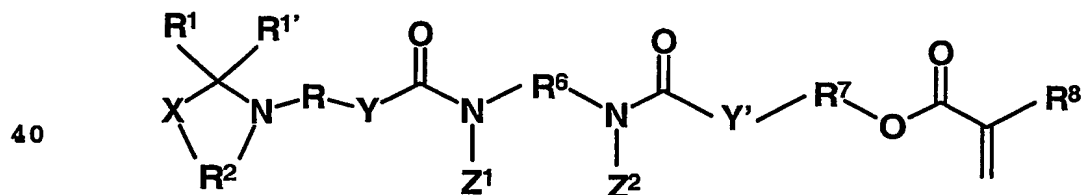
- 10 Der Reaktionsfortschritt der Polyurethanbildung wird zweckmäßigerweise per Gelpermeationschromatographie (GPC) oder durch Bestimmung des NCO-Gehaltes der Reaktionsmischung verfolgt.

Die Umsetzung wird üblicherweise beendet, wenn die mit Isocyanat-
 15 gruppen reaktiven Ausgangsverbindungen praktisch vollständig umgesetzt, das heißt per GPC nicht mehr detektierbar sind.

Die Beendigung der Umsetzung erfolgt üblicherweise durch Zusatz von Desaktivatoren. Als Desaktivatoren eignen sich beispielsweise
 20 anorganische oder organische Säuren, die entsprechenden Säurehalogenide und Alkylierungsmittel. Beispielfhaft genannt seien Phosphorsäure, Monochloressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoylchlorid, Dimethylsulfat und vorzugsweise Dibutylphosphat sowie Di-2-ethylhexylphosphat. Die Desaktivierungsmittel können
 25 in Mengen von 1 bis 200 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Mole an Katalysator, eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Polyurethane (A) sind solche mit einem über Gelpermeationschromatographie bestimmbaren Allophanatanteil von
 30 0,5 bis 100 mol %, ganz besonders bevorzugt 5 bis 65 mol % und insbesondere 10 bis 50 mol% bezogen auf das niedermolekularste Allophanatmolekül.

Ganz besonders bevorzugte Polyurethane (A) enthalten mindestens
 35 eine der folgenden Verbindungen der Formel (II),



oder höhere Homologen davon,

45 worin

R, R¹, R^{1'}, R², X und Y die oben angeführte Bedeutung aufweisen,

Y' die gleiche Bedeutung aufweisen kann, wie Y, jedoch davon verschieden sein kann,

5

R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,

10

15 R⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxymethyl und

Z¹ und Z² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff oder -(CO)-NH-R⁶-NCO

20

bedeuten kann.

R⁶ sind beispielsweise die von den oben genannten Diisocyanaten abgeleiteten divalenten Reste wie 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,10-Decylen, 1,12-Dodecylen, 1,14-Tetradecylen, Tetramethylxylylen, 2,4,4-Trimethylhex-1,6-ylen, 2,2,4,4-Tetramethylhex-1,6-ylen, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Cyclohexylen, Di(cyclohexyl)methan-4,4'-ylen, Di(cyclohexyl)methan-2,4'-ylen, 30 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1,5(1')-ylen, 1,4-Dimethylcyclohexan-1(1'),4(1'')-ylen, 1,3-Dimethylcyclohexan-1(1'),3(1'')-ylen, 1-Methylcyclohex-2,4- oder -2,6-ylen, 2,4- oder 2,6-Toluylen, m- oder p-Xylylen, Diphenylmethan-2,4'-ylen, Diphenylmethan-4,4'-ylen, 1,3- oder 1,4-Phenylen, 1-Chlor-2,4-phenylen, 35 1,5-Naphthylen, 4,4'-Diphenylen, 3,3'-dimethyldiphen-4,4'-ylen oder 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-ylen.

Bevorzugt ist R⁶ 1,6-Hexylen 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1,5(1')-ylen und besonders bevorzugt 1,6-Hexylen.

40

R⁷ ist beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 2-Ethyl-1,3-propylen, 2-Hydroxy-1,3-propylen, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propylen, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propylen, 45 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 2-Ethyl-1,3-hexylen.

Bevorzugt ist R⁷ 1,2-Ethylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt ist R⁷ 1,2-Ethylen oder 1,4-Butylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

5 Y' ist bevorzugt Sauerstoff (-O-).

R⁸ ist bevorzugt Wasserstoff.

n ist bevorzugt 2.

10

Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich besonders als Bindemittel, z.B. in Beschichtungsmassen, Anstrichstoffen oder Lacken.

15 Die erfindungsgemäßen Polyurethane und Polyurethandispersionen können bevorzugt als Beschichtungsmassen verwendet werden. Dazu werden sie, falls erforderlich, mit den Komponenten (C) und gegebenenfalls (D) versetzt.

20 Bezogen auf das Gesamtgewicht kann die fertige Polyurethandispersion 0 - 10 Gew% (C) enthalten, bevorzugt 1 - 8 Gew%, besonders bevorzugt 2 - 7 Gew% und insbesondere 3 - 5 Gew%.

Bezogen auf das Gesamtgewicht kann die fertige Dispersion 0 - 50
25 Gew% der Komponenten (D) enthalten, bevorzugt 5 - 40 Gew%, besonders bevorzugt 10 - 30 Gew% und insbesondere 15 - 25 Gew%.

Die Beschichtung der Substrate erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine

30 erfindungsgemäße Dispersion oder Lackformulierung auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die flüchtigen Bestandteile der Dispersionen, gegebenenfalls unter Erhitzen, entfernt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat
35 kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Coextrudieren erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m².

40

Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man das erfindungsgemäße Polyurethan, die erfindungsgemäße Polyurethandispersionen oder Lackformulierungen, gegebenenfalls mit weiteren lacktypischen Additiven und thermisch
45 härtbaren Harzen versetzt, auf das Substrat aufbringt und gegebenenfalls trocknet, mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder bevorzugt unter Inertgas

härtet, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zur Höhe der Trocknungstemperatur und anschließend bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt.

- 5 Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, daß nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Polyurethane oder Polyurethandispersionen oder Lackformulierungen zunächst bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt und anschließend mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas gehärtet wird.

- Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme kann gewünschtenfalls ausschließlich thermisch erfolgen. Im allgemeinen 15 härtet man die Beschichtungen jedoch sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch thermisch.

- Die Härtung kann auch zusätzlich oder anstelle der thermischen Härtung durch NIR-Strahlung erfolgen, wobei als NIR-Strahlung 20 hier elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 760 nm bis 2,5 µm, bevorzugt von 900 bis 1500 nm bezeichnet ist.

- Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine NIR-, thermische und/oder Strahlungshärtung erfolgen. 25

- Als Strahlungsquellen für die Strahlungshärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit 30 Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler, Metallhalogenidstrahler, Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlungshärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimerstrahler. Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise 35 Licht im Wellenlängenbereich von $\lambda=200$ bis 700 nm strahlt, besonders bevorzugt von $\lambda=200$ bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt $\lambda=250$ bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder 40 Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

- 45 Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier.

Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststoff-
10 folien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A 199 57 900 beschrieben ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei man
15

- i) ein Substrat mit einer Lackformulierung oder Dispersion, wie zuvor beschrieben, beschichtet,
- 20 ii) flüchtige Bestandteile der Lackformulierung oder Dispersion zur Filmbildung unter Bedingungen entfernt, bei denen der Initiator (C) im wesentlichen noch keine freien Radikale ausbildet,
- 25 iii) gegebenenfalls den in Schritt ii) gebildeten Film mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird, und anschließend gegebenenfalls den mit dem vorgehärteten Film beschichteten Gegenstand mechanisch bearbeitet oder
30 die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Substrat in Kontakt bringt,
- iv) dem Film thermisch endhärtet

Dabei können die Schritte iv) und iii) auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, d. h. der Film kann zuerst thermisch und
35 dann mit energiereicher Strahlung gehärtet werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen und Lackformulierungen eignen sich besonders zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier,
40 Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, oder Metallen oder beschichteten Metallen, bevorzugt von Kunststoffen oder Metallen, insbesondere in Form von Folien.

Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Lackformulierungen oder Dispersionen als oder in Außenbeschichtungen, also
45 solche Anwendungen, die dem Tageslicht ausgesetzt sind, bevorzugt

von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Innenbeschichtungen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Lackformulierungen oder Dispersionen als oder in Automobilklar- und -decklacke(n) eingesetzt.

Bei der Aushärtung der erfindungsgemäßen Polyurethane können beispielsweise folgende Mechanismen durchlaufen werden:

10 Mechanismus 1, schnell: Härtung von Doppelbindungen mit Hilfe von energiereicher Strahlung

Mechanismus 2, langsam: Härtung der Isocyanat-Gruppen über Luftfeuchtigkeit

15

Mechanismus 3, schnell: verkappte Amine reagieren mit Luftfeuchtigkeit, Amin (und ggf. auch Alkohol) wird freigesetzt

Mechanismus 4, sehr schnell: Härtung von NCO-Gruppen mit Amin

20

Mechanismus 5, schnell: Härtung von NCO-Gruppen mit alkoholischen Hydroxygruppen

25 Mechanismus 6, schnell: Härtung der Doppelbindung mit Amin (Michael-Addition)

Lediglich die Mechanismen 1 und 2 sind bei konventionellen Dual-Cure-Systemen vorhanden. Bei den erfindungsgemäßen Produkten wird die langsame Reaktion von NCO mit Wasser durch die vorge-

30 schaltete Reaktion des verkappten Amins mit Wasser und die anschließende Reaktion von NCO mit Amin deutlich beschleunigt. Das entstehende Amin eröffnet weiterhin die Möglichkeit der Reaktion mit der Doppelbindung.

35 Ein weiterer Vorteil ist, daß die Filme durch die gezielte Bildung von Harnstoffen härter werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Eigenschaften der Erfindung erläutern, ohne sie aber einzuschränken.

40

Beispiele

Als "Teile" seien in dieser Schrift, wenn nicht anders angegeben, "Gewichtsteile" verstanden.

45

Die Viskositäten wurden mit einem Rheolab MC 1 System, Z4 DIN, der Fa. Paar Physica bei 23 °C bestimmt.

Beispiel 1

5

0,5 Mol Hexamethyldiisocyanat (HDI, d.h. 1 Mol NCO-Gruppen), gelöst in 500 ml getrocknetem Methylethylketon, wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 0,5 Mol Hydroxyethylacrylat sowie 0,5 Mol 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidin (herge-
 10 stellt gemäß DE-OS 22 45 636) zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erwärmt und 200 ppm (bezogen auf HDI) Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 70°C gerührt und das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Der Schmelzpunkt des festen NCO-freien Produktes lag bei 70 - 80°C.

15

Beispiel 2

Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an Hydroxy-
 20 alkyl(meth)acrylat zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu. Die Temperatur erhöhte sich langsam auf 120°C. Man ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle
 25 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2,5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

30 Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

Tabelle 1

35	Pro- dukt Nr.	Iso- cyanat	Hydroxy- alkyl(meth) acrylat	Menge bez. Iso- cyanat (mol %)	NCO-Ge- halt der Mischung (Gew.%)	NCO-Ge- halt nach Destillat ion (Gew.%)	Visko- sität bei 23°C (mPas)
	1	HDI	HEA	5	40,8	20,1	520
40	2	HDI	HEA	10	39,0	18,5	310
	3	HDI	HEA	15	35,6	17,4	290
	4	HDI	HEA	20	33,3	16,3	260
	5*	HDI	HEA	20	32,0	15,1	1070
	6	HDI	HEA	35	18,5	13,0	5530
45	7	HDI	HEA	50	16,8	11,8	1640
	8	HDI	HEMA	30	23,2	14,2	1290

Abkürzungen:

HDI = Hexamethylendiisocyanat

HEA = Hydroxyethylacrylat

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

5

* längere Reaktionszeit als bei Produkt Nr. 4

Beispiel 3

10 200g des Produktes 4 aus Beispiel 2 mit einem NCO-Gehalt von 16,3% wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt, auf 60°C erwärmt und innerhalb 30 min 123g 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidin zugesetzt. Man ließ bei dieser Temperatur 1h reagieren. Das Endprodukt (Produkt Nr.9) wies nach dem Abkühlen eine Visko-
15 sität bei 23°C von 720 mPas auf.

Beispiel 4

In der ersten Reaktionsstufe erfolgt die Darstellung eines HDI/
20 HEA-Adduktes wie in Produkt 5 aus Tabelle 1. In der folgenden Stufe wird dieses mit 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3- oxazolidin nach der folgenden Vorschrift umgesetzt:

556,3 g HDI/HEA-Addukt (Produkt 5 aus Tabelle 1) wurde mit 2
25 Tropfen Dibutylzinndilaurat (100 %ig) versetzt und auf 60°C erwärmt. Innerhalb von 30 min. wurde dann langsam 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3- oxazolidin (30, 40 oder 50 mol% bezogen auf den analytisch bestimmten NCO-Wert gem. DIN 53185 zugegeben. Man ließ für ca. 1 h bei 60°C nachrühren.

30

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 2.

Tabelle 2

35	Produkt Nr.	HEA/HDI-Addukt ProduktNr. aus Bsp. 2	Oxazolidin (mol %) bzgl. NCO-Gehalt	NCO-Gehalt (Gew.%)	Viskosität bei 23°C (mPas)
	10	5	30	9,0	9110
40	11	5	40	7,4	16800
	12	5	50	5,9	23200
	12b	5	100	0	> 30000

Beispiel 5

45 Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 3 aufgeführten Mengen an Hydroxyethylacrylat und 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolidin

32

zugesezt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu. Man ließ bei dieser Temperatur 30 min reagieren und stoppte die Reaktion durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2,5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

10 Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 3.

Tabelle 3

Produkt Nr.	HEA, Menge bez. Isocyanat (mol %)	Oxazolidin, Menge bez. Isocyanat (mol %)	Viskosität bei 23°C (mPas)
13	10	10	730
14	15	15	1150

20 Beispiel 6

2000 g Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und mit 20 mol % N-(2-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolin zum Allophanat umgesetzt. Dazu erwärmte man die Mischung auf 80°C, gab 0,4 g des Katalysators DABCO TMR 1 (Handelsname der Fa. Air Products, N-(2-Hydroxypropyl)-trimethylammonium-2-ethylhexanoat) zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 39 - 41 Gew.% durch Zugabe von 0,4 g Di-2-ethylhexylphosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung von monomerem HDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert. Der HDI-Restmonomergehalt des Endproduktes lag danach unter 0,5 Gew.%. Die Viskosität betrug 1700 mPas (Produkt 15).

35

In der anschließenden Lackformulierung wurde das erhaltene HDI/Oxazolidin-Allophanat (Produkt 15) mit Produkt Nr. 5 aus Tabelle 1 gemischt.

40 Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 4.

45

Tabelle 4

Produkt Nr.	Menge Produkt Nr. 5 (mol %)	Menge Produkt Nr. 15 (mol %)
16	50	50
17	33	67

Die erfindungsgemäßen Produkte wurden mit Luftfeuchtigkeit oder mit UV-Bestrahlung und anschließender Nachhärtung mit Luftfeuchtigkeit gehärtet. Höherviskose Lackmischungen wurden mit Butylacetat (BuAc) auf 500 mPas verdünnt. Die Lacke wurden mit Filmziehrahmen auf Glas oder Blech aufgezogen.

15 Prüfmethoden:

- Pendeldämpfung (PD, in Anzahl Schwingungen): Lack auf Glas als Substrat (DIN 53157) bei einer Lackschichtdicke, trocken von ca. 30 µm im Fall der Lufthärtung und mit ca. 50 µm im Fall der UV-Härtung.
- Erichsentiefung (ET; DIN 53156, in mm Tiefung): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 × 105 × 1mm von Fa. Chemmetall). Lackschichtdicke 25 bis 30 µm
- Haftung mit Gitterschnitt (HmG; DIN 53151, in Noten): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 × 105 × 1mm von Fa. Chemmetall). Lackschichtdicke, trocken 25 bis 30 µm

30 UV-Bestrahlung:

Die gegebenenfalls bei Raumtemperatur vom Lösemittel abgelüfteten Filme werden 5 mal bei 10m/min Bandgeschwindigkeit unter einem IST-Quecksilberhochdruckstrahler (120 W/cm) bestrahlt.

Tabelle 5: Härtung ohne UV

Produkt	Urethan- acrylat Laromer ® LR 8987 (BASF AG)	V2, (Ver- gleich)	1 aus Tabelle 1	2 aus Tabelle 1	3 aus Tabelle 1	4 aus Tabelle 1	8 aus Tabelle 1
Visko- sität (mPas)	4000	12300	520	310	290	260	2920

	NCO-Wert (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7	15,8
5	Lack-rezept	50 T Produkt 8 T BuAc 0,5 T DBTL 10 %ig in BuAc	50 T Produkt 8 T BuAc 0,5 T DBTL 10 %ig in BuAc	50 T Produkt 1,5 T BuAc 0,5 T DBTL 10 %ig in BuAc	50 T Produkt 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc	50 T Produkt 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc	50 T Produkt 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc	50 T Produkt 5,6 TBuAc 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc
10	PD nach 24h	nicht härtbar	32	29	23	24	25	25
15	PD nach 2d			105	44	30	29	56
	PD nach 5d			142	54	32	30	61
	PD nach 7d		30	138	49	32	31	68
20	PD nach 14d			138	49	32	31	
	ET nach 24h			9	9	9	9	6,3
	ET nach 7d			8,5	9	9	9	6,4

25 Abkürzungen:

T: Teile

DBTL: Dibutylzinndilaurat

30 V2: Roskydal® UA VP LS 2337 der Fa. Bayer, Urethanacrylat aus Basis HDI-Isocyanurat

Ergebnis:

35 Die Allophanatoacrylate härten ohne Bestrahlung unter Luftfeuchtigkeitseinfluß zu klebfreien Filmen aus. Die Filme sind hochflexibel.

Tabelle 6: Härtung mit UV

40	Produkt	Urethanacrylat Laromer LR 8987	V2 (Vergleich)	1 aus Ta- belle 1	2 aus Ta- belle 1	3 aus Ta- belle 1	4 aus Ta- belle 1
45	Viskosität (mPas)	4000	12300	520	310	290	260

	NCO-Wert (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7
5	Lackre- zept	50 T Produkt 8 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 14,5 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 1,5 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 2T Ir- gacure 184	50 T Produkt 2T Irga- cure 184
10	PD nach 24h	128	42	46	69	71	63
	PD nach 7d	129	139	146	144	144	143
	ET nach 24h	3,8	8,5	9	9	9	9
15	ET nach 7d	3,7	4,5	3,9	4	4	4,4
	HmG nach 24h	5	0	0	0	0	0
	HmG nach 7d	5	1	1	1,5	0,5	1

- 20 Irgacure® 184 wurde von der Firma Ciba Spezialitätenchemie bezogen.

Ergebnis:

- 25 Die niedrigviskosen Isocyanate auf Allophanatbasis zeigen ähnliche Härteigenschaften wie das höherviskose Urethanacrylat V2. Härteverlauf, Flexibilität und Haftung auf Metall sind vergleichbar gut. Nach UV-Bestrahlung sind die Allophanatoacrylate klebfrei ausgehärtet. Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit erfolgt ein starker Härteanstieg.
- 30

Das Urethanacrylat (Laromer) erhält seine Grundeigenschaften bereits unmittelbar nach der Bestrahlung. Die Haftung auf verschiedenen Untergründen ist jedoch erheblich schlechter.

35

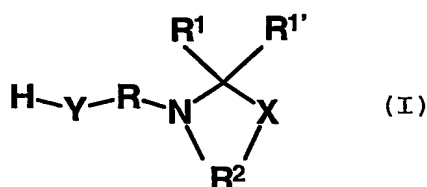
40

45

Patentansprüche

1. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten
- 5
- a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- 10 b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- 15 c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkappten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- 20 d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe
- 25 e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.
- 30 2. Polyurethane (A) nach Anspruch 1, bei denen die Aufbaukomponente c) ein Molekulargewicht unter 750 g/mol aufweist.
3. Polyurethane nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens 0,01 mol/100 g Verbindung ungesättigte radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppen und/oder mindestens 0,01 mol/100g Verbindung verkappte Aminogruppen.
- 35 4. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß verkappte Aminogruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus offenkettigen oder cyclischen Aminen, Ketiminen, Aldiminen, N,O-Acetalen, N,O-Ketalen, Carbonsäureamiden, Sulfonsäureamiden und Amidinen.
- 40
- 45

5. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) die Formel (I) aufweist,



worin

- R, R² unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,
- 15
- R¹, R^{1'} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ - C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ - C₁₈-Alkyl, C₆ - C₁₂-Aryl, C₅ - C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,
- 20
- 25
- 30
- X Sauerstoff (-O-), un- oder monosubstituierter Stickstoff (-N(R⁴)-) oder >N-NR⁴R⁵,
- 35
- Y Sauerstoff (-O-), unsubstituierter Stickstoff (-N(H)-) oder Schwefel (-S-) und

R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

40

6. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Allophanatanteil 5 bis 65 mol% bezogen auf das niedermolekularste Allophanatmolekül beträgt.
- 45

7. Polyurethandispersion, enthaltend

(A) ein Polyurethan gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, in dem die Aufbaukomponente d) vorhanden ist und

5

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

10

8. Beschichtungsmasse, enthaltend

entweder mindestens eine Polyurethandispersion gemäß Anspruch 6

15

oder mindestens ein Polyurethan (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 sowie

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

20

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

9. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß das mit einem Material gemäß einem der vorstehende Ansprüche beschichtete Substrat strahlungsgehärtet und bei Temperaturen bis zu 160 °C thermisch behandelt wird.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung zwischen 60 und 160 °C erfolgt.

30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungshärtung unter Inertgas durchgeführt wird.

35

12. Verwendung eines Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen.

13. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Holz, Metallen oder Kunststoffen.

40

14. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in Autombillacken und Automobildecklacken.

45

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 03 Februar 2004 (03.02.04) eingegangen,
ursprüngliche Ansprüche 1 – 14 ersetzt durch geänderte Ansprüche 1 – 16)]

1. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten

5

- a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkapp-ten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe
- e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe, wobei der Allophanatanteil 5 bis 65 mol% bezogen auf das niedermolekularste Allophanatmolekül beträgt.

10

15

20

25

30 2. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten

- a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkapp-ten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- d) 1-30 mol% mindestens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe

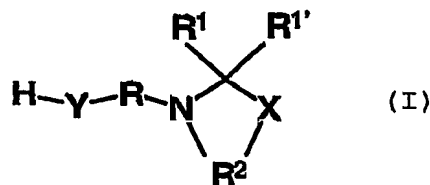
35

40

45

- e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.
3. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten
- a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkappten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe
- e) keine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.
4. Polyurethane (A) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Aufbaukomponente c) ein Molekulargewicht unter 750 g/mol aufweist.
5. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend mindestens 0,01 mol/100 g Verbindung ungesättigte radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppen und/oder mindestens 0,01 mol/100g Verbindung verkappte Aminogruppen.
6. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß verkappte Aminogruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus offenkettigen oder cyclischen Aminen, Ketaminen, Aldaminen, N,O-Acetalen, N,O-Ketalen, Carbonsäureamiden, Sulfonsäureamiden und Amidinen.

7. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) die Formel (I) aufweist,



worin

R, R² unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,

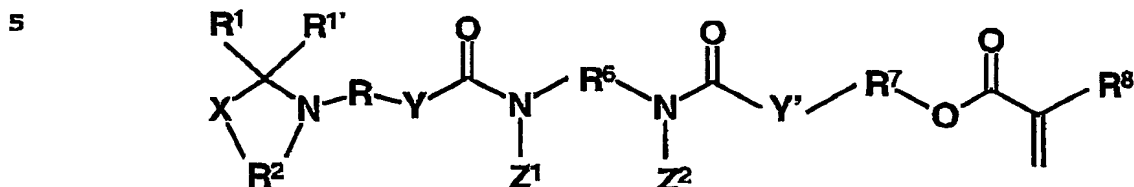
R¹, R^{1'} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,

X Sauerstoff (-O-), un- oder monosubstituierter Stickstoff (-N(R⁴)-) oder >N-NR⁴R⁵,

Y Sauerstoff (-O-), unsubstituierter Stickstoff (-N(H)-) oder Schwefel (-S-) und

R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

8. Polyurethane gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend mindestens eine der folgenden Verbindungen der Formel (II).



oder höhere Homologen davon,

worin

- 15 R, R¹, R^{1'}, R², X und Y die in Anspruch 7 angeführte Bedeutung aufweisen,

Y' die gleiche Bedeutung aufweisen kann, wie Y, jedoch davon verschieden sein kann,

20

R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,

25

30

R⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxymethyl und

35

Z¹ und Z² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff oder -(CO)-NH-R⁶-NCO

bedeuten.

- 40 9. Polyurethandispersion, enthaltend

(A) ein Polyurethan gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, in dem die Aufbaukomponente d) vorhanden ist und

- 45 (C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

10. Beschichtungsmasse, enthaltend

5 entweder mindestens eine Polyurethandispersion gemäß Anspruch 9

oder mindestens ein Polyurethan (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 sowie

10

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

15

11. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß das mit einem Material gemäß einem der vorstehende Ansprüche beschichtete Substrat strahlungsgehärtet und bei Temperaturen bis zu 160°C thermisch behandelt wird.

20

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung zwischen 60 und 160°C erfolgt.

25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungshärtung unter Inertgas durchgeführt wird.

14. Verwendung eines Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen.

30

15. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Beschichtung von Holz, Metallen oder Kunststoffen.

35

16. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Autmobillacken und Automobildecklacken.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/09512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/28 C08G18/32 C08G18/67 C09D175/16 C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 33 24 960 A (VIANOVA KUNSTHARZ) 17 May 1984 (1984-05-17) page 2, line 1 - page 10, line 12; claim 1	1,4,5
X	DE 100 47 989 A (BASF COATINGS) 18 April 2002 (2002-04-18) cited in the application page 2, line 55 - page 4, line 40; claims 1-4; example 1	1-5
A	EP 0 752 433 A (BASF) 8 January 1997 (1997-01-08) page 2, line 28 - page 4, line 13; claims 1-3	1
A	EP 0 659 791 A (BAYER) 28 June 1995 (1995-06-28) page 3, line 20 - page 7, line 13; claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2003

Date of mailing of the international search report

02/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09512

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 3324960	A	17-05-1984	AT	374816 B	12-06-1984
			AT	288982 A	15-10-1983
			DE	3324960 A1	17-05-1984
DE 10047989	A	18-04-2002	DE	10047989 A1	18-04-2002
			AU	8992401 A	08-04-2002
			WO	0226852 A1	04-04-2002
			EP	1322688 A1	02-07-2003
EP 0752433	A	08-01-1997	DE	19524046 A1	02-01-1997
			DE	19609617 A1	18-09-1997
			US	5744569 A	28-04-1998
			CA	2180286 A1	02-01-1997
			CN	1142521 A	12-02-1997
			DE	59606981 D1	05-07-2001
			EP	0752433 A2	08-01-1997
			ES	2158196 T3	01-09-2001
			JP	9012971 A	14-01-1997
			ZA	9695496 A	29-12-1997
EP 0659791	A	28-06-1995	US	5466771 A	14-11-1995
			US	6117966 A	12-09-2000
			AT	173279 T	15-11-1998
			CA	2138230 A1	22-06-1995
			DE	69414533 D1	17-12-1998
			DE	69414533 T2	15-04-1999
			EP	0659791 A1	28-06-1995
			ES	2123699 T3	16-01-1999
			JP	7207226 A	08-08-1995
			CA	2138229 A1	22-06-1995
			CA	2136372 A1	22-06-1995
			US	5629403 A	13-05-1997

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 03/09512

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/28 C08G18/32 C08G18/67 C09D175/16 C08J3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 33 24 960 A (VIANOVA KUNSTHARZ) 17. Mai 1984 (1984-05-17) Seite 2, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 12; Anspruch 1	1, 4, 5
X	DE 100 47 989 A (BASF COATINGS) 18. April 2002 (2002-04-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 40; Ansprüche 1-4; Beispiel 1	1-5
A	EP 0 752 433 A (BASF) 8. Januar 1997 (1997-01-08) Seite 2, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 13; Ansprüche 1-3	1
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/09512

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 659 791 A (BAYER) 28. Juni 1995 (1995-06-28) Seite 3, Zeile 20 - Seite 7, Zeile 13; Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Dokumentenzeichen

PCT/EP 03/09512

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3324960 A	17-05-1984	AT 374816 B	12-06-1984
		AT 288982 A	15-10-1983
		DE 3324960 A1	17-05-1984
DE 10047989 A	18-04-2002	DE 10047989 A1	18-04-2002
		AU 8992401 A	08-04-2002
		WO 0226852 A1	04-04-2002
		EP 1322688 A1	02-07-2003
EP 0752433 A	08-01-1997	DE 19524046 A1	02-01-1997
		DE 19609617 A1	18-09-1997
		US 5744569 A	28-04-1998
		CA 2180286 A1	02-01-1997
		CN 1142521 A	12-02-1997
		DE 59606981 D1	05-07-2001
		EP 0752433 A2	08-01-1997
		ES 2158196 T3	01-09-2001
		JP 9012971 A	14-01-1997
		ZA 9695496 A	29-12-1997
EP 0659791 A	28-06-1995	US 5466771 A	14-11-1995
		US 6117966 A	12-09-2000
		AT 173279 T	15-11-1998
		CA 2138230 A1	22-06-1995
		DE 69414533 D1	17-12-1998
		DE 69414533 T2	15-04-1999
		EP 0659791 A1	28-06-1995
		ES 2123699 T3	16-01-1999
		JP 7207226 A	08-08-1995
		CA 2138229 A1	22-06-1995
		CA 2136372 A1	22-06-1995
		US 5629403 A	13-05-1997